

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006417

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-092362
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 2 3 6 2

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 2 3 6 2

出 願 人
Applicant(s): 保土谷化学工業株式会社

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



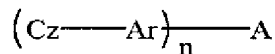
【書類名】	特許願
【整理番号】	P0416PL3
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	C07C 15/12 C07D209/82 H05B 33/12 H05B 33/14
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市御幸が丘4 5 番地 保土谷化学工業株式会社筑波事業所内
【氏名】	三木 鉄蔵
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県上田市常田3 丁目1 5 番1 号 信州大学繊維学部内
【氏名】	谷口 彬雄
【特許出願人】	
【識別番号】	000005315
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町6 6 番地2
【氏名又は名称】	保土谷化学工業株式会社
【代表者】	岡本 ▲昂▼
【電話番号】	044-549-6636
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	045621
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式（1）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体。

【化 1】

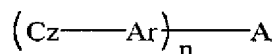


〔式中、C zは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、A rは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。〕

【請求項 2】

有機エレクトロルミネッセンス素子用の一般式（1）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体。

【化 2】



〔式中、C zは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、A rは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。〕

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものであり、詳しくはフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を用いた有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

【0003】

1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】 特開平8-48656号公報

【特許文献2】 特許第3194657号公報

【0005】

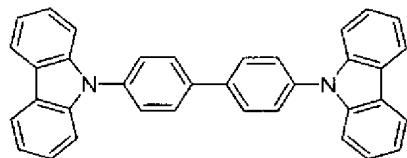
近年、素子の発光効率を上げる試みとして、燐光発光体を用いて燐光を発生させる、すなわち三重項励起状態からの発光を利用する素子が開発されている。励起状態の理論に依れば、燐光を用いた場合には従来の蛍光の約3倍の効率が可能になり、顕著な発光効率の増大が期待されるからである。

【0006】

蛍光体は単独で発光層として用いることもできるが、燐光発光体は濃度消光を起こすために、一般的にホスト化合物と称される、電荷輸送性の化合物にドーピングさせることによって担持される。このホスト化合物として、【化1】式で表される4,4'-ジ（N-カルバゾリル）ピフェニル（以後、CBPと略称する）が広範に用いられていた（例えば、非特許文献1参照）。

【0007】

【化1】



【0008】

【非特許文献1】 Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999)

【0009】

しかし、CBPは結晶化が強いためDSC分析でガラス転移温度が観察されないなど、薄膜状態における安定性に乏しいことが指摘されていた。そのため、有機EL素子の高輝度発光など、耐熱性が必要とされる場面において、満足できる素子特性が得られていなかった。

【0010】

有機EL素子の素子特性を改善させるために、ホスト化合物としての特性に優れ、薄膜状態での安定性が高い有機化合物が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、ホスト化合物としての特性に優れ、薄膜状態での安定性が高い化合物を用いて高効率で高耐久性の有機EL素子を提供することにある。またEL素子用の材料として、優れた特性を有する有機化合物を提供することにある。このような有機化合物の物理的な特性としては、(1) 薄膜状態が安定であること、(2) 適切なHOMO、LUMO準位を有すること、(3) 燐光発光体より高いエネルギーの励起三重項準位を有すること、を挙げることができる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

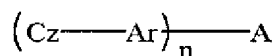
そこで本発明者らは、上記の目的を達成するために、種々のカルバゾール誘導体を化学合成し、有機EL素子を試作して素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち本発明は、一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体である。

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、Czは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。)

【0016】

また、本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用の、一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体である。

【0017】

一般式(1)中の基Arである、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基としては具体的に次のような基を挙げることができる。フェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基。

【0018】

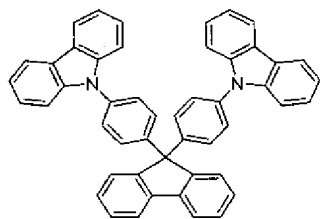
またこれらの基Arの環に対する置換基としては具体的に次のような例を挙げることができる。フッ素原子、塩素原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アラルキル基。

【0019】

一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体の、基Aの置換位置としてはフルオレン基の9位が好ましい。一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体の好ましい代表例を【化3】式として示す。

【0020】

【化 3】



【0021】

有機EL素子の耐久性を高めるためには、薄膜安定性の良い化合物を用いると良いとされている。薄膜安定性はアモルファス性の高い化合物ほど高く、アモルファス性の指標としてガラス転移点（Tg）が用いられている（例えば、非特許文献4参照）。

【0022】

【非特許文献2】「M&BE研究会」Vol. 11 No. 1 32頁～41頁 発行年：2000（社）応用物理学会発行

【0023】

ガラス転移点（Tg）は高いほど良いとされているが、本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は150℃を越えるガラス転移点を有し、アモルファス性が極めて高い。

【0024】

さらに、本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、ホスト化合物として好適なエネルギー準位を有している。このことから、発光効率の高い有機EL素子の実現できることが明らかである。

【発明の効果】

【0025】

本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、有機EL素子の発光層のホスト化合物、或いは正孔輸送材料として有用であり、本発明の化合物を用いることにより、従来の有機EL素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、新規な化合物である。これらの化合物は、アリールアミンとアリールハライドをウルマン反応によって縮合することによって合成することができる。

【0027】

また、これらの化合物の精製はカラムクロマトグラフ精製、溶媒による再結晶や晶析法により行うことができる。

【0028】

化合物の構造同定は、炭素と水素のNMR分析と元素分析により行なった。物性値として、薄膜状態の安定性の指標となるガラス転移点（Tg）を測定した。ガラス転移点は、粉体を用いて、マックスサイエンス製の示差走査熱量測定装置を用いて測定した。

【0029】

また仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作成して、理研計器製の大気中光電子分光装置AC2を用いて測定した。仕事関数は正孔阻止能力の指標となるものである。

【0030】

同様に、石英基板の上に100nmの薄膜を作製して、島津製作所製の紫外可視分光分析装置UV3150型を用いて吸収スペクトルを作製し、長波端から求めたバンドギャップを用いて電子親和力を決定した。

【0031】

本発明の化合物に適した有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入

層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるもの、また、基板上に順次に、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極からなるもの等が挙げられ、また、有機層を何層か省略したものも挙げることができる。

【0032】

有機EL素子の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。正孔注入層としては銅フタロシアニンのほか、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体などや塗布型の材料を用いることができる。正孔輸送層としては本発明の化合物のほか、ベンジジン誘導体であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)-ベンジジン(NPD)、種々のトリフェニルアミン4量体などを用いることができる。

【0033】

発光層は、本発明のホスト化合物に、一般的にドーパントと称される蛍光体、あるいは燐光発光体をドーピングすることによって作製される。ドーパントとしては、キナクリドン、クマリン6、ルブレンなどの蛍光体、或いはフェニルピリジンのイリジウム錯体(Ir(PPy)₃)などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp2Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などがある。

【0034】

正孔阻止層としては、バソクプロイン(BCP)やアルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)4-フェニルフェノレート(BAlq)などHOMOのエネルギー準位が低い化合物が用いられる。

【0035】

電子輸送層としては、オキサジアゾールの誘導体、トリアゾールの誘導体、キノリンのアルミ錯体であるALqやBALqが用いられる。本発明の電子注入層としては例えばフッ化リチウムがあるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。陰極としては、アルミニウムやマグネシウムと銀の合金のような仕事関数の低い電極材料を用いることができる。

【実施例1】

【0036】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0037】

9, 9-ビス(4-カルバゾリル-フェニル)-フルオレン(以後、CDPFと略称する)の合成

窒素雰囲気下で9, 9-ビス(4-ヨードフェニル)-フルオレン8.9g、カルバゾール5.5g、炭酸カリウム4.8g、銅粉0.5g、ジフェニルエーテル8mlを仕込んで240℃で4時間反応した。反応終了後トルエン300mlを加えて1時間攪拌して熱濾過し、濾液を濃縮乾固して粗生成物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフにより精製して、3.7g(収率38%)の目的物を得た。

【0038】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。1H-NMR測定結果を【図1】に示した。

【0039】

1H-NMRで以下32個の水素のシグナルを検出し、目的物の構造が【化3】式の構造であることを同定した。

δ (ppm) = 8.121 (d, 4H), 7.872 (d, 2H), 7.602 (d, 2H), 7.543-7.493 (m, 8HH), 7.470-7.406 (m, 4HH), 7.434 (d, 4H), 7.383 (t, 4H), 7.263 (t, 4H)

【実施例2】

【0040】

9, 9-ビス(4-カルバゾリル-3-メチル-フェニル)-フルオレン(以後、CDM

P F と略称する) の合成

窒素雰囲気下で9, 9-ビス(4-ヨード-3-メチルフェニル)-フルオレン4, 6 g、カルバゾール2. 8 g、炭酸カリウム2. 5 g、銅粉0. 2 g、n-ドデカン4 ml を仕込んで220℃で6時間反応した。反応終了後トルエン200 ml を加えて1時間攪拌して熱濾過し、濾液を濃縮乾固して粗生成物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフにより精製して、1. 7 g (収率38%) の目的物を得た。

【0041】

得られた白色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。1H-NMR測定結果を【図2】に13C-NMR測定結果を【図3】に示した。

【0042】

1H-NMRで以下、36個の水素のシグナルを検出し、目的物の構造を同定した。

δ (ppm) = 8. 130 (d, 4H), 7. 868 (d, 2H), 7. 625 (d, 2H), 7. 443 (t, 2H), 7. 389 (d, 4H), 7. 362 (t, 2H), 7. 344 (t, 4H), 7. 285 (t, 4H), 7. 233 (s, 2H), 7. 060 (d, 4HH), 1. 883 (s, 6H)

【0043】

13C-NMRで、19個の芳香族炭素(150. 538, 146. 145, 140. 945, 140. 147, 136. 946, 134. 603, 130. 693, 128. 957, 127. 896, 127. 806, 127. 197, 126. 325, 125. 707, 122. 894, 120. 351, 120. 187, 119. 442, 109. 422) と1個の脂肪族炭素(65. 218 ppm) を検出した。

【0044】

さらに、元素分析で化学構造を同定した。分析結果は以下の通りであった。

理論値(炭素90. 5%)(水素5. 4%)(窒素4. 1%)

実測値(炭素90. 2%)(水素5. 5%)(窒素4. 0%)

以上の、1H-NMR、13C-NMRの測定結果と元素分析の結果を総合してC₅₁H₃₆N₂の目的化合物であると同定した。

【実施例3】

【0045】

【化3】式の化合物CDPFと【実施例2】の化合物CDMPF、および比較のために【化1】式のCBPについて、示差走査熱量計DSC(マックサイエンス製)によって、ガラス転移点を測定した。求めたガラス転移点を次に示す。これらの結果から本発明の化合物が、高いガラス転移点を有することが明白である。

【化3】式の本発明の化合物CDPF ガラス転移点 : 185℃

【実施例2】の本発明の化合物CDMPF ガラス転移点 : 164℃

【化1】式のCBP ガラス転移点 : 観察されない

【実施例4】

【0046】

【化3】式の化合物CDPFと【実施例2】の化合物CDMPF、および比較のために【化1】式のCBPについて、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、大気中光電子分光装置AC2(理研計器製)を用いて仕事関数を測定した。測定結果を次に示す。

【化3】式の本発明の化合物CDPF 仕事関数 : 5. 99 eV

【実施例2】の本発明の化合物CDMPF 仕事関数 : 6. 03 eV

【化1】式のCBP 仕事関数 : 6. 00 eV

【0047】

以上の結果から、本発明の化合物はホスト化合物として好適なエネルギー準位を有していることがわかる。

【実施例5】

【0048】

【化3】式の化合物CDPFと【実施例2】の化合物CDMPF、および比較のために

【化1】式のCBPについて、石英基板の上に100nmの薄膜を作製して、紫外可視分光分析装置UV3150（島津製）を用いて吸光スペクトルを測定し、吸収スペクトルの短波端からバンドギャップ値を算出した。バンドギャップ値を次に示す。

【化3】式の本発明の化合物CDPF ギャップ値 : 3.50 eV

【実施例2】の本発明の化合物CDMPF ギャップ値 : 3.55 eV

【化1】式のCBP ギャップ値 : 3.44 eV

【0049】

以上の結果から本発明の有機EL素子に用いた化合物は、CBPに比較して顕著に広いギャップ値を有しており、ドーパントのホスト化合物として適性であるといえる。

【実施例6】

【0050】

有機EL素子は、【図4】に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層3、発光層4、正孔阻止層兼電子輸送層5、電子注入層6、陰極（アルミニウム電極）7のに蒸着して作製した。

膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、UV-オゾン処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。続いて、正孔輸送層3として、TPDを蒸着速度0.6Å/sで約30nm形成した。

【0051】

次に、発光層4として二元同時蒸着法によって、ホスト材料である合成例1の化合物を蒸着速度2Å/sで、ドーパントであるFirpicを蒸着速度0.1Å/sで蒸着し、ドーパントが5重量%含有された発光層4を約40nm形成した。この発光層5の上に、正孔阻止層兼電子輸送層5としてBALqを蒸着速度0.6Å/sで約30nm形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。

【0052】

陰極蒸着用のマスクを挿入して、正孔阻止層兼電子輸送層5の上にフッ化リチウムを蒸着速度0.1Å/sで約0.5nm蒸着して電子注入層6を形成した。最後にアルミニウムを200nm蒸着して陰極7を形成した。

【0053】

作製した有機EL素子に300mA/cm²の電流密度を負荷すると、30500cd/m²という高輝度で安定した青色発光が得られた。この輝度での発光効率は10.3cd/Aと高効率であった。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明のフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体はアモルファス性が高く、薄膜状態が安定であるため、有機EL素子用の化合物として優れている。本発明の化合物を用いて有機EL素子を作製することにより、発光効率を格段に改良することができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開も可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】CDPFの¹H-NMRチャート図である。

【図2】CDMPFの¹H-NMRチャート図である。

【図3】CDMPFの¹³C-NMRチャート図である。

【図4】実施例6のEL素子構成を示した図である。

【符号の説明】

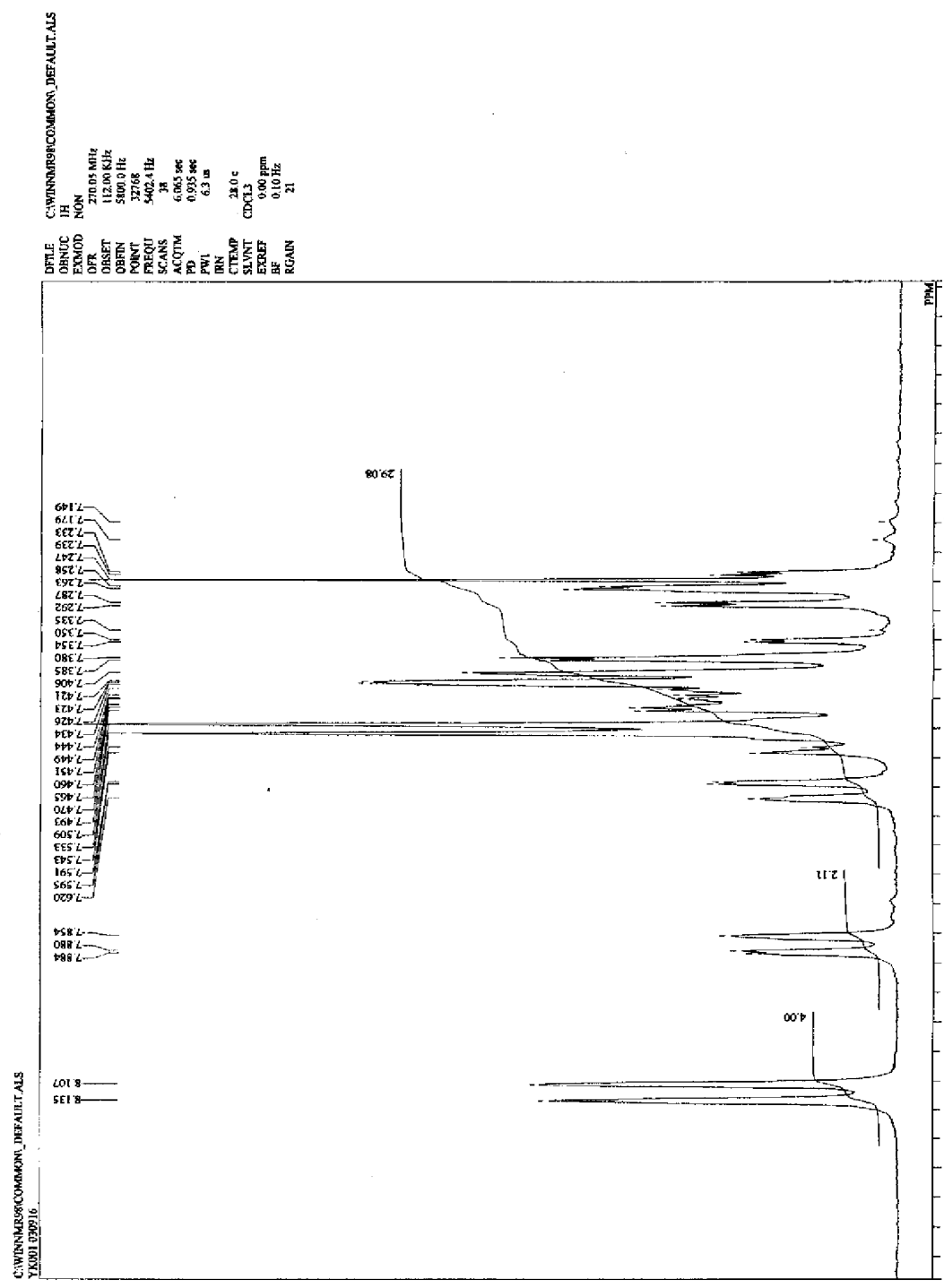
【0056】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔阻止層兼電子輸送層

- 6 電子注入層
- 7 陰極

【書類名】 図面

【図 1】

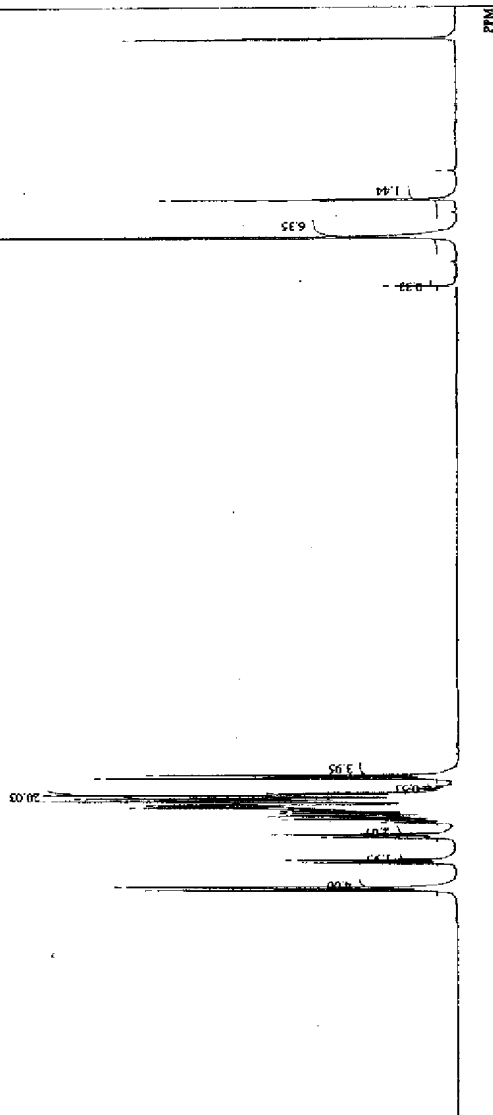
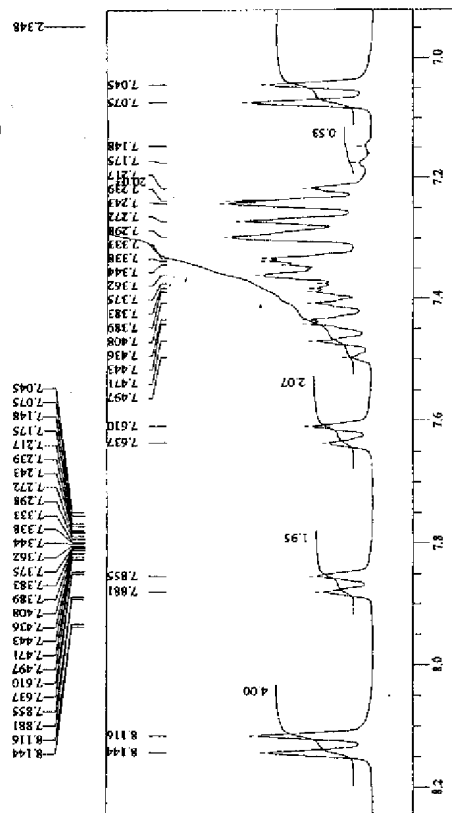


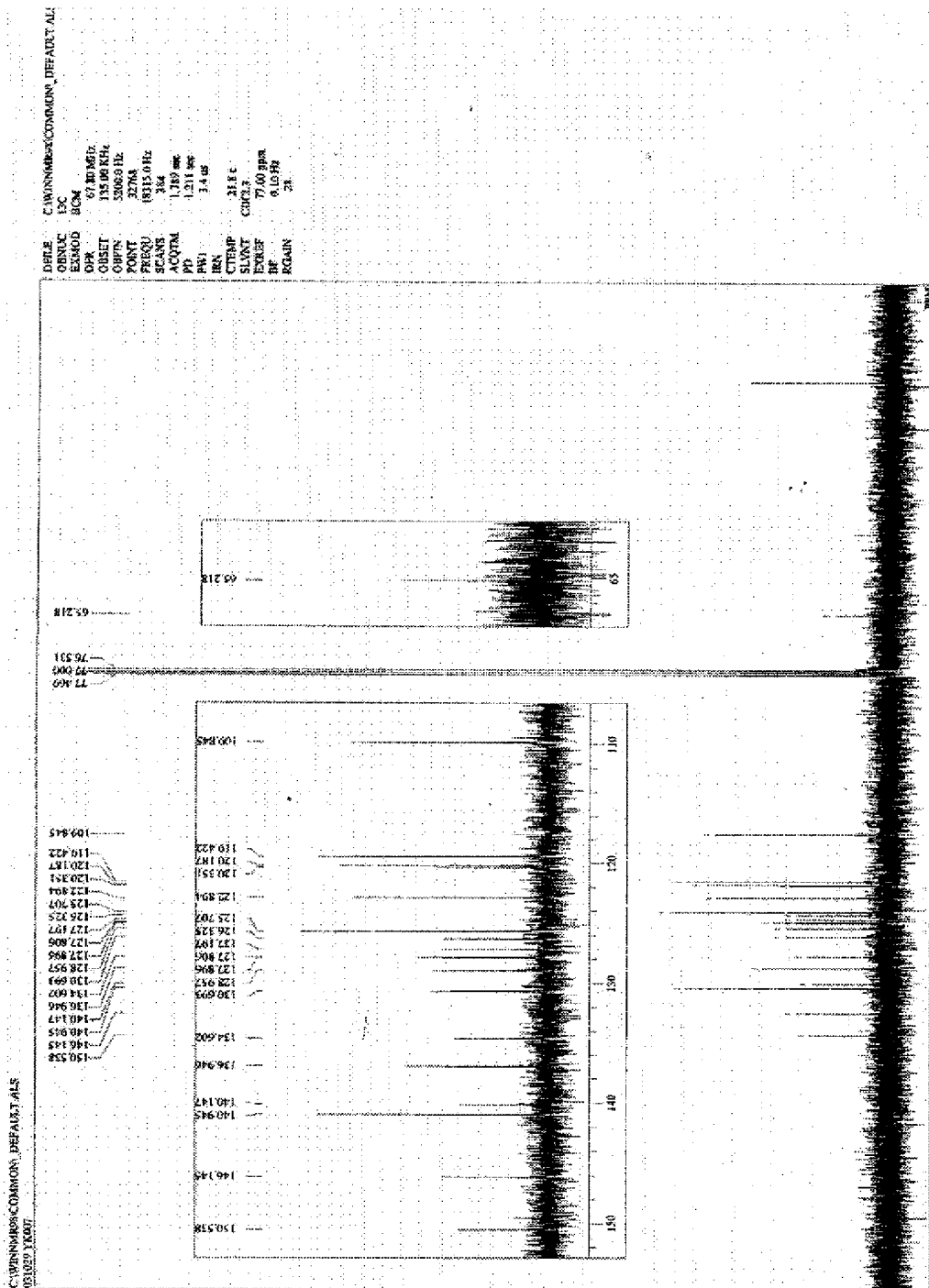
C:\WINNMR8\COMMON_DEFAULT.ALS

INFILE
ORNUC
EXMOD
OPR
ONSET
POINT
FREQ
SCANS
ACQTM
PD
PW
IRN
CTEMP
SLVNT
EXREF
BF
RGAIN

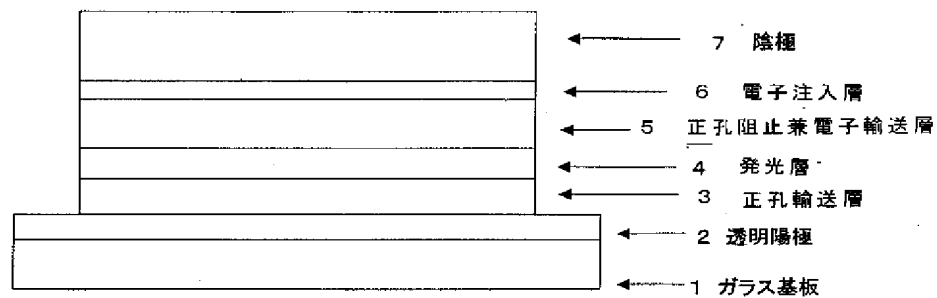
1H
NON
270.05 MHz
112.00 KHz
5820.0 Hz
32768
5402.4 Hz
16
6.065 sec
0.935 sec
6.1 us
22.8 c
CDCL3
0.00 ppm
0.10 Hz
19

0.007
0.000
1.255
1.522
1.526
1.883
2.348





【 図 4 】



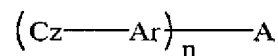
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ホスト化合物としての特性に優れ、薄膜状態での安定性が高い、高効率で高耐久性の有機EL素子用の化合物を提供すること。

【解決手段】 一般式（１）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体である。

【化１】



〔式中、C zは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、A rは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは１～４の整数を表す。〕

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 5 3 1 5

20011113

住所変更

神奈川県川崎市幸区堀川町 6 6 番地 2

保土谷化学工業株式会社